

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-091093

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

---

(21)Application number : 2001-282867

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : MARUYAMA MASATOSHI

---

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS  
PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic charge image whose resolution is high and which is excellent both in fixing performance and heat resistance.

SOLUTION: The toner for developing the electrostatic charge image is constituted by forming an intermediate layer having electrifying property reverse to a toner inner core particle incorporating at least resin and a colorant on the surface of the toner inner core particle, and forming an outer shell layer having electrifying property reverse to the intermediate layer on the surface of the intermediate layer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(12) 公開特許公報 (A)

(19) 日本特許庁 (J P) (11) 特許出願公開番号  
特開2003-91093  
(P2003-91093A)  
(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int. Cl. G 03 G 9/08 9/087	識別記号 311	F I G 03 G 9/08 311 2H005 384	特許出願公開番号 特開2003-91093A
審査請求 未請求	請求項の数 9	OL (全 13 頁)	

(21) 出願番号 特願2001-282867 (P2001-282867)	(71) 出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 丸山 正俊 新島県上越市福田町1番地 三菱化学株式 会社内 (72) 発明者 丸山 正俊 (74) 代理人 100103957 弁理士 長谷川 曜司 Fターム(参考) 2E005 AA13 AB06 AB07 CA20 DA01 E503
(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)	

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高解像度で定着性と耐熱性の共に優れる静電荷像現像用トナーを提供する。  
【解決手段】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する外殻層が形成されることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する外殻層が形成されることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 トナー内核粒子が懸濁重合法によって製造されたものである、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 トナー内核粒子が乳化重合法によって製造されたものである、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 中間層が燐酸三カルシウムからなる、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 中間層がベンゾグアナミン樹脂からなる、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 中間層がイオン性官能基含有単量体を含む単量体の共重合で得られた乳化重合樹脂のエマルジョンからなる、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 トナー内核粒子のガラス転移温度が55℃以下であり、外殻層のガラス転移温度が55℃以上である、請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 懸濁重合法によるトナーの製造方法において、懸濁重合終了後のトナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 乳化重合法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及び/又は熱成工程におけるトナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは耐熱性と定着性とが共に優れ、かつ改善された帯電性を有するトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法で可視画像を形成させる場合には、画像形成装置の感光体ドラム上に静電潜像を形成させ、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙な

2

どに転写させ、次いで熱等により定着させて可視画像を形成させる。従来、一般的に用いられているトナーは、種々の方法で製造されたステレン・アクリレート系共重合体或いはポリエステル等のバインダー樹脂及び着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで粉碎、分級することによりトナーを得る方法、いわゆる溶融混練粉砕法によって製造されてきた。

【0003】 一方、近年プリンターや複写機に求められている高画質化及び高速度化を達成するために、トナーの小粒径化及び低温度定着性がより一層必要とされている。これらの点で溶融混練粉砕法を改善する方法として、水系媒体に重合性単量体、着色剤、重合開始剤等の混合液を懸濁分散させて好適な程度の液滴を形成させた後に、重合させてトナー粒子を得る懸濁重合法、並びに乳化重合で得られた重合体一次粒子のエマルジョンに着色剤及び阻凝剤に帯電制御剤を添加し凝集及び熱成を行ってトナー粒子を得る乳化重合法が提案され、実施されている。これらの重合法と呼ばれる製造方法でトナーを得る場合には、粒子径の制御が容易であるので、小粒径で粒度分布の狭いトナーが得られ、また粉砕工程が不要であるので低熱化点樹脂を使用したトナーの製造が可能であり、高解像度及び低温度定着性に優れたトナーを得ることができ。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような重合法によるトナー性能の改善においても、トナーの耐久性を向上させるために樹脂の分子重量やガラス転移温度を高くすると定着性が損なわれるという欠点があった。これらの問題を解決するために、特開昭59-79257号公報や特開平11-105261号公報等にはトナー表面に特殊なコーティング層を形成させてカプセル構造にすることが提案されている。しかしながら低ガラス転移温度のトナー内核粒子に高ガラス転移温度の外核物質を被覆する一般的なカプセル構造においては、小面積の外核非被覆部の存在によってトナーの耐熱性が損なわれるので、耐熱性を確保するためには大量の外核物質を被覆する必要がある、結果として定着性の大幅な改善は得られないのが実状であった。

【0005】 本発明は、従来法の上記の欠点を克服し、耐熱性と定着性とが共に優れ、かつ改善された帯電性を有するトナーを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、従来技術の上記欠点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、トナーを特定の3層構造とすることにより上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する外殻層が形成される、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する外殻層が形成されることを特徴とするトナーの製造方法である。

59

(3)

電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とする  
静電荷現像用トナー、に存する。

【0007】本発明の他の要旨は、懸濁重合法によるトナーの製造方法において、懸濁重合終了後のトナー内核粒の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法、に存する。

【0008】本発明のさらに他の要旨は、乳化重合凝集法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及び/又は熱成工程におけるトナー内核粒の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法、に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の静電荷現像用トナーは、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒の表面に特定の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に特定の帯電性を有する外殻層が形成されて構成されている。

【0010】先ず、上記トナー内核粒につき説明する。トナー内核粒は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有し、必要によりさらに帯電剤、磁性微粒子、塵埃等の添加剤を含有することができる。上記トナー内核粒を構成する樹脂としては、一般にトナーを製造する際に結着樹脂として用いられるものであればよく、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物等が挙げられる。好ましくはポリスチレン系共重合樹脂及びポリ(メタ)アクリル酸系樹脂が使用され、より好ましくはポリスチレン系共重合樹脂である。定着性及び耐熱性の観点からガラス転移温度は通常、0～65℃であり、好ましくは20～55℃である。

【0011】上記ポリスチレン系共重合樹脂は、スチレン系単量体を主成分とする共重合体であり、該スチレン系単量体の例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が挙げられ、特に好ましくはスチレンである。上記ポリ(メタ)アクリル酸系樹脂は1種若しくはそれ以上の(メタ)アクリル酸系単量体と主成分とする(共)重合体であり、該樹脂を形成する単量体の例としては、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸*n*-オクチル等が挙げることができ、好ましくは炭素数1～12、より好ましくは3～8

(4)

例えば、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジブチルアクリルアミド等を挙げることができ、また、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等を挙げることができる。

【0017】前記重合剤は付加重合に使用されるカルボキシル基を活性基として有する単量体としては、例えば、無水フタル酸、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸等の芳香族カルボン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸等の脂肪族カルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸及びそれらの無水物等が挙げられ、同じくアミノ基を活性基として有する単量体としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の脂肪族ジアミン；メタフェニレンジアミン、ジアミノフェニル系等の芳香族アミン等が挙げられる。また、水酸基を活性基として有する単量体としては、例えば、水、エチレンジグリコール、プロピレングリコール、トリエタノールアミン等の脂肪族ジオール等が挙げられる。

【0018】次に上記着色剤としては、例えば無機顔料、有機顔料及び合成染料を挙げることができ、無機顔料、有機顔料及び合成染料が好ましくは一種若しくは二種以上の顔料及び/又は一種若しくは二種以上の染料を組み合わせて用いることができる。上記無機顔料としては、例えば、金属粉系顔料、金属化合物系顔料、カーボン系顔料を挙げることができ。

【0019】金属粉系顔料としては、例えば、鉄粉、銅粉等を挙げることができ。金属化合物系顔料としては、例えば、マグネサイト、フェライト、ベンガラ等を挙げることができ。上記カーボン系顔料としては、例えば、カーボンブラック、フラーセンブラック等を挙げることができ。また、上記有機顔料としては、アゾ系顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料系顔料、フタロシアニン系顔料等、並びにキナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料等を挙げることができ。

【0020】上記アゾ系顔料としては、例えば、ベンジジエーロ、ベンジジベンゾ系等を挙げることができ、上記酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料としては、例えば、キノリンイエーロ、アジッドグリーン、アルカルブルー等の染料を沈澱剤で沈澱させたもの、あるいはローダミン、マゼンタ、マカライトグリーン等の染料をタンニン酸、リンモリブデン酸などで沈澱させたものを挙げることができ。上記媒染染料系顔料としては、例えば、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩類等を挙げることができ。上記フタロシアニン系顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化フタロシアニン等を挙げることができ。上記キナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料としては、例えば、キナクドリンレッド、キナクドリンバイオレット等を挙げる

(4)

6

ことができない。

【0021】上記合成染料としては、例えば、アニリン黒、アゾ染料、ナフトキノロン染料、インジゴ染料、ニグロシン染料、フタロシアニン染料、ポリメチン染料、トリ及びジアリールメタン染料等を挙げることができるが、好ましくは、アニリン黒、ニグロシン染料、アゾ染料が用いられ、さらに好適なものとしては、アゾ染料のうち分子中にナリチル酸、ナフトエ酸または8-オキシキノリン残基を有し、クロム、銅、コバルト、鉄、アルミニウム等の金属と錯塩を形成するものが用いられる。

【0022】上記帯電剤としては、例えば、ニグロシン系の電子供与性染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩4級アモニウム塩、キレート顔料、電子受容性の有機結晶、塩素化ポリエステル、酸塩基性ポリエステル等を挙げることができる。上記帯電性微粒子としては、強磁性体の金属、金属化合物等種々のものが用いられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、マグネサイト、フェライトなどが用いられる。

【0023】上記帯電剤としては、例えば、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩等の高級脂肪酸塩及び天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル類またはその部分酸化物等があり、これらの化合物の一種または二種以上を適宜組み合わせるものが用いられる。本発明において、トナー内核粒の製造法は限定されず、溶融混練粉砕法で製造しても、懸濁重合法、乳化重合法等の重合法によって製造してもよい。一般的には、これらを種の製造法の内重合法による方が好ましく、また重合法の内では乳化重合法による方が好ましい。

【0024】本発明のトナーにおいてトナー内核粒の表面に中間層を形成させるための中間層材料としては、無機微粒子及び有機微粒子が挙げられる。上記無機微粒子としては、珪溶性シリカ類、酸化チタン類、酸化アルミニウム類等が帯電性を有し、アミノ基、シリカ類、燐酸三カルシウムが正帯電性を有する微粒子の好ましい例として例示されるが、マグネサイト、フェライト、ベンガラ、亜鉛、酸化クロム、ウルトラマリン、コバルトブルー等の金属化合物系顔料や酸化亜鉛等の酸化物質、モリブデンレッド等のクロム酸系顔料、ミロリブルーのようなフェニルアンニオン化合物系顔料等も使用が可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けることができ。これら無機微粒子の添加量は、処理前のトナー内核粒100重量部に対し0.3～1.0重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量部が、最も好ましくは1～3重量部が使用される。0.3重量部より少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難くなり、また1.0重量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。

【0025】上記有機微粒子としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステ





(9)

16

\*利用できる。

【0056】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0057】平均粒径：日機装社製、マイクログラフUPA、またはコールター社製、サブミクロン粒子アナライザー-N4S（コールターカウンターと略）によって測定した。

ガラス転移温度：DSCにて測定した。

【実施例1】

<内核粒子形成用重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に下記の乳化剤、脱塩水、及びモンタナグリセリドとベヘン酸ベンニルの混合物をノンオン界面活性剤で乳化したワックスエマルジョンを仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0058】その後、下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に4時間で添加し、乳化重合を行った。

【0059】

【表1】

ワックスエマルジョン（粒径300nm）	10部（固形分で）
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4部
脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）	400部
（モノマー類）	
スチレン	72部
アクリル酸ブチル	28部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン（架橋剤）	1部
ジビニルベンゼン（開始剤）	0.2部
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

重合反応をさらに3時間継続し、乳白色のアニオン性重合体一次粒子エマルジョン（樹脂A）を得た。（以下、重合体一次粒子分散液Aと略す。）

【0060】<外殻層の形成>下記モノマー類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間添加して乳化重合を行った。

【0061】

【表2】

重合体一次粒子分散液A	120部（固形分として）
青色色素E P-700 Blue GA（大目精化社製）	7部
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

以上の混合物をデイスパーザーで分散攪拌しながら30～40℃で2時間保持した（凝集工程）。その後、攪拌しながら70℃に昇温して3時間保持し、更に会合粒子（内核粒子）の凝集強度を上げるため、95℃に昇温して3時間保持した（熱成工程）。ここでスラリーの一部（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

15

より流動化剤等の添加剤と共に用いることができ、そのような流動化剤としては、具体的に、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部用いられる。

【0054】さらに、本発明の静電荷像現用トナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の低抗潤滑剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜決定すればよく、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05～10重量部程度が好適である。

【0055】本発明の静電荷像現用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性キャリア等公知のものを用いることができ、樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が\*

ワックスエマルジョン（粒径300nm）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）

（モノマー類）

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

トリクロロプロモメタン（架橋剤）

ジビニルベンゼン（開始剤）

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

重合反応をさらに3時間継続し、乳白色のアニオン性重合体一次粒子エマルジョン（樹脂A）を得た。（以下、重合体一次粒子分散液Aと略す。）

【0060】<外殻層の形成>下記モノマー類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間添加して乳化重合を行った。

【0061】

【表2】

重合体一次粒子分散液A	120部（固形分として）
青色色素E P-700 Blue GA（大目精化社製）	7部
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

以上の混合物をデイスパーザーで分散攪拌しながら30～40℃で2時間保持した（凝集工程）。その後、攪拌しながら70℃に昇温して3時間保持し、更に会合粒子（内核粒子）の凝集強度を上げるため、95℃に昇温して3時間保持した（熱成工程）。ここでスラリーの一部（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

(10)

17

0.5部をケミカルミキサーを用いて外添して帯電量測定用のトナーとした。このトナーを市販のフエライトキヤリア（ワウダーテック社製 FLE-100）にトナー濃度が4%の割合で混合し、定法に従いブローオフ帯電量測定器（真芝ケミカル社製）で測定したところ22μCであった。

【0062】<中間層の形成>熱成工程を終了したスラリーを冷却して75℃に維持し、苛性ソーダでpHを11に調整した。攪拌を続けながら下記に示す手順で得られたベンゾグアアミン樹脂の分散液20部（内核粒子100部に対して4部）を15分でこのスラリーに添加した。さらに2時間攪拌と温度を維持した後冷却し中間層を形成した。このスラリーの少量を桐山ローテで濾過、水洗し、40℃の真空乾燥機で10時間乾燥することににより乾燥した中間層を有する粒子が得られた。この内核粒子の体積平均粒径は7.8μmまた数平均粒径は6.6μmの非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）0.5部をケミカルミキサーを用いて外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ+18μCであった。

【0063】（ベンゾグアアミン樹脂分散液の調製）水80部にて固形分濃度で1部のカチオン界面活性剤（花王社製、サニゾールB-50）、同じく3部のアニオン界面活性剤（花王社製、エマルゲン950）、20部のベンゾグアアミン樹脂（日本触媒社製、エポスター-S）を混合しメデティアミル（ターボ工業社製、OB-0.5）で平均粒径が0.15μmになるまで分散させて分散液を調製した。

【0064】<外殻層の形成>下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間添加して乳化重合を行った。

【0065】

【表3】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4部
脱イオン水（モノマー類）	400部
スチレン	80部
アクリル酸ブチル	20部
アクリル酸（架橋剤）	3部
ジビニルベンゼン（開始剤）	0.2部
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のアニオン性重合体一次粒子エマルジョン（粒径300nm）

エレミノールJS-2（三洋化学社製）

脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）

（モノマー類）

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸（架橋剤）

ジビニルベンゼン（開始剤）

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のアニオン性重合体一次粒子エマルジョン（粒径300nm）

エレミノールJS-2（三洋化学社製）

脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）

18

\* 合体一次粒子エマルジョンを得た。

【0066】得られたエマルジョンの平均粒径は200nm、重合体の重量平均分子量は28000で、またガラス転移温度は66℃であった。この樹脂エマルジョン液75部（内核粒子100部に対して固形分で15部）を上記の中間層を形成した粒子のスラリー液に攪拌と温度（80℃）を維持しながら15分で添加した。その後さらに3時間継続して外殻層を形成した。得られたスラリーを定法に従い脱水、洗浄を繰り返して40℃の真空乾燥機で10時間乾燥することによりトナー母粒子が得られた。このトナー母粒子の体積平均粒径は8.0μmまた数平均粒径は6.7μmの非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）1.2部をケミカルミキサーを用いて外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ、-29μCであった。このトナーを市販のプリンター（ヒューレットパッカード社製、レーザージェット4500）に入れて試験したところ、印刷から非常に解像度の高い鮮明な画像が1万枚の複写においても維持された。また、このプリンターに内蔵される定着剤のローラー温度を調節し、トナーの定着可能な温度を測定したところ110℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつ定着可能な温度中の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず良好な耐熱性を示した。

【実施例2】実施例1における重合体一次粒子エマルジョンの作製において乳化剤、モノマー類、等を以下のように変更する以外は同じ手順を進めて本実施例に使用するカチオン性の重合体一次粒子エマルジョンを得た。

【0067】

【表4】

重合体一次粒子分散液A	120部（固形分として）
青色色素E P-700 Blue GA（大目精化社製）	7部
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

以上の混合物をデイスパーザーで分散攪拌しながら30～40℃で2時間保持した（凝集工程）。その後、攪拌しながら70℃に昇温して3時間保持し、更に会合粒子（内核粒子）の凝集強度を上げるため、95℃に昇温して3時間保持した（熱成工程）。ここでスラリーの一部（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

(11)

20

19  
スチレン  
アクリル酸ブチル  
アクリル酸メタクリルモノエチル  
トリクロロプロモタン  
(架橋剤)  
ジビニルベンゼン  
(開始剤)  
8%過酸化水素水溶液  
8%アスコルビン酸水溶液  
10.5部  
10.5部

さらに実施例1と同様に内核粒子を調整して帯電量を測定したところ、 $1.8 \mu\text{C}$ であり、ガラス転移温度は $45^\circ\text{C}$ であった。続いて熱成工程の終了したスラリー液を $75^\circ\text{C}$ に冷却した後、 $\text{pH}$ を2.5に調整し実施例1で調整した樹脂A40部を15分で添加した。この後は実施例1と同じ操作を行い、中間層を有する粒子を得た。このトナー帯電量は $-2.7 \mu\text{C}$ であった。

[0068] さらに得られた中間層粒子のスラリー液に下記に調整した樹脂エマルジョンを加え、実施例1と同様に操作してトナー母粒子を得た。

(外殻層用樹脂エマルジョンの調整) 下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に $80^\circ\text{C}$ で2時間で添加し、乳化重合を行った。

[0069]

[表5]

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4部  
脱イオン水 400部  
(モノマー類)  
スチレン 80部  
アクリル酸ブチル 20部  
アクリル酸メタクリルモノエチル 3部  
(架橋剤)  
ジビニルベンゼン 0.2部  
(開始剤)  
8%過酸化水素水溶液 10.5部  
8%アスコルビン酸水溶液 10.5部

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のカチオン性重合体一次粒子エマルジョンを得た。この樹脂のガラス転移温度は $68^\circ\text{C}$ であった。

[0070] このトナー母粒子の体積平均粒子径は7. \*

青色色素E-700BlueGA (大日精化社製)

ワックスエマルジョン (粒径 $300 \text{ nm}$ )

部分ナフ化パール (日本合成社製、ゴセノールKH-17)

脱イオン水 (ワックスエマルジョン中の水分を含む)

(モノマー類)

スチレン 72部

アクリル酸ブチル 28部

(架橋剤)

ジビニルベンゼン 0.2部

(開始剤)

ワックスエマルジョン (粒径 $300 \text{ nm}$ )

(固形分)

400部

4部

7部

10部

0.2部

50

(12)

22

4部

2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルパラニトリル)

(帯電制御剤)

ポントロンS-34 (オリエント化学社製)

2部

このスラリーの一部を実施例1と同じ操作で乾燥して母粒子化し、さらに同様な処理をして帯電量を測定したところ $-2.0 \mu\text{C}$ であった。

[0073] 続いて懸濁重合の終了したスラリー液に、2部の焼結三カルシウムを溶解した水溶液 (2部の焼結三カルシウムを8部の水に懸濁し、 $\text{pH}$ を2として水溶液化した) を $70^\circ\text{C}$ 、攪拌下に15分で添加し、さらに2時間維持して中間層を有する粒子を得た。このスラリーの $\text{pH}$ は4であり、焼結三カルシウムの析出する $\text{pH}$ であった。

[0074] この後は実施例1と同じ操作を経てトナーを得た。このトナーの帯電量は $-2.1 \mu\text{C}$ であり、プリンターによる実写においては良好な画像が得られ、定着可能な温度を測定したところ $120^\circ\text{C}$ から定着が可能になり、 $200^\circ\text{C}$ 以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着可能な、かつ定着可能温度中の広い性能を持つことが得た。さらにこのトナー50gをポリ瓶に入れ $50^\circ\text{C}$ で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐熱性を示した。

[実施例4] 実施例1においてベンジグアナミン樹脂分

融液のトナー内核粒子への付着のタイミングを熱成工程 \*

ポリエステル樹脂 (三菱レーヨン社製、ダイクロンFC1233) 80部

マスターバッチ原料 (山陽色素社製、I-803; 黄色顔料濃度40%)

ワックス (三洋化成社製、ビスコール550P)

電荷制御剤 (オリエント化学社製、ポントロンS-34)

このトナー内核粒子の体積平均粒子径は $8.8 \mu\text{m}$ また数平均粒子径は $6.7 \mu\text{m}$ の粒度分布を示し、ガラス転移温度は $54^\circ\text{C}$ であった。またこの内核粒子に0.5部

の疎水性シリカ (日本アエロジル社製、R-972) を

ケミカルキヤードで外添し (トナーA)、帯電量を測定

したところ $-2.4 \mu\text{C}$ であった。さらに3部のベンジグ

アナミン樹脂 (日本触媒社製、エポスターS) 及び0.

5部の焼結三カルシウム粉末 (丸尾カルシウム社製) を

混合し、ケミカルキヤードの中のトナーの内温が $55^\circ\text{C}$ 

になるように加熱しながら間欠的に10分間外添処理を

して、中間層を有する粒子を得た。この粒子の帯電量は

+1.5 $\mu\text{C}$ であり、この中間層を有する粒子に実施例1

で調整した外殻層形成用樹脂エマルジョンを固形分換算

で10部になるように添加しさらに水300部にデイス

パーザーを用いて分散させた。この分散液を市販のスプ

レードライヤー (ワシワニエトロアトマイザー社製、モー

ビルマイナー) で入り口温度 $120^\circ\text{C}$ 、出口温度 $80^\circ\text{C}$ で、供給量 $1 \text{ L/min}$ 、アトマイザー $80000 \text{ rpm}$ 

の運転条件にて乾燥と同時に外殻層の形成を行い、ト

ナー母粒子を得た。この粒子の体積平均粒子径は9.5

 $\mu\text{m}$ また数平均粒子径は $6.9 \mu\text{m}$ の粒度分布を示し、

50

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均

一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ

カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂の付着量が、実施例2よりも増え、帯電安定

性が損なわれるものと考えられる。

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な

う前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる

実写を $500$ 枚行なったところ、帯電量低下のため画像濃

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その

表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため

に優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わ

ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均



(13)

23

脂Aの代わりに5部のペンゾグアアミン樹脂(日本触媒社製、エポスター-S)を使用したこと以外は全く同様に操作してトナーを得たが、中間層形成粒子の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、ペンゾグアアミン樹脂の付着が観察されなかった。さらに外殻層も形成することが出来ず本発明のトナーが得られなかった。これは内核粒子とその表面に付着させたペンゾグアアミン樹脂が共

24

に正帯電性であり、電氣的にお互いに反発したために付着しなかったものと考えられる。

[0076]

【発明の効果】本発明により定着性と耐熱性の共に優れたトナーが得られる。また、本発明のトナーは、高解像度用のプリンター、複写機等に適用することができる。